

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

20 SET. 1978

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11

21

22

NUMERO

467.813

A1

FECHA DE PRESENTACION

13-3-1978

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09D; H01B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN PIGMENTO CONDUCTOR"

71 SOLICITANTE (S)
UOP INC.
(CASE 1790)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)
Karl John Youtsey y Steven Arthur Bradley ✓

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.516)

jga

POOR QUALITY

FUNDAMENTO DEL INVENTO

El empleo de resistencias, condensadores, etc de película gruesa, en partes de microcircuitos está llegando a tener importancia creciente en el campo eléctrico y electrónico. Estos componentes de película gruesa que comprenden una capa de tinta o pasta que puede ser de naturaleza conductora, parcialmente conductora o no conductora se depositan sobre un sustrato cerámico por un procedimiento que es de naturaleza similar al método de serigrafía, en el que un dibujo de películas se deposita para formar conductores, dieléctricos, resistencias o condensadores. Después de la deposición de la película sobre el sustrato, el material resultante se calcina entonces a una temperatura que varía generalmente desde aproximadamente 750° a 1000°C o más con lo que la película se fija firmemente al sustrato. La combinación resultante de sustrato con pasta o tinta puede formar un microcircuito de componentes pasivos y, además, si se desea, pueden unirse separadamente componentes activos individuales tales como transistores o pastillas de circuitos integrados para formar un dispositivo híbrido de película gruesa. La expresión "película gruesa" se emplea siempre que se usen películas de aproximadamente 25 micras a aproximadamente 76 micras o más, para formar las partes resistentes o conductoras.

Como se ha indicado antes en esta memoria, el empleo de artículos o productos de película gruesa está llegando a ser cada vez más importante debido a las ventajas que estos artículos ofrecen respecto a otra tecnología tal como partes individuales, circuitos impresos, películas delgadas, etc. Por ejemplo, los diseños que se emplean que

tienen retículos de película gruesa son fáciles, rápidos y flexibles con bajos costes de desarrollo y ofrecen la libertad de diseño y variedad de los valores de parámetro que normalmente están disponibles en partes individuales.

5 Además, los circuitos formados a partir de películas gruesas pueden combinar muchos tipos de componentes tales como condensadores, resistencias de valor elevado, etc, que no son posibles con productos monolíticos. Además, el método de preparación de los dispositivos de película gruesa es

10 sencillo puesto que los procedimientos de impresión con estarcido y calentamiento son fáciles de controlar y automatizar. Esto está en contraste con los retículos de película delgada que requieren mucho cuidado en los procedimientos de deposición electrónica iónico y evaporación.

15 Las ventajas de operación que son posibles cuando se utilizan dispositivos de película gruesa incluyen alta fiabilidad lo que da como resultado el empleo de menos puntos de interconexión. Además, en contraste con las partes individuales, los dispositivos de película gruesa tienen capacidades de igualación de resistencia y de seguimiento de temperatura mejoradas.

20

Todas las ventajas enumeradas antes permitirán el empleo de dispositivos de película gruesa en productos de radio y televisión para el consumidor así como en ordenadores y en dispositivos electrónicos industriales. Estos dispositivos de película gruesa tales como retículos de resistencias pueden emplearse para sustituir la resistencia de carbono mientras que los módulos híbridos que incluyen un dispositivo de película gruesa puede emplearse

25

30 en circuitos de televisión para los osciladores horizonta-

les y verticales, desmultiplicadores de alto voltaje y dispositivos tratadores de la señal cromática. Los empleos adicionales para estos dispositivos se encuentran en teléfonos, radios de dos vías, transmisores múltiples, aisladores y auxiliares de calentamiento. De igual modo, estos dispositivos pueden también emplearse en sistemas de control industrial tales como convertidores analógico en digital y digital en analógico, amplificadores de operación, servo-amplificadores, amplificadores de energía y reguladores del suministro de energía, mientras que en el campo del automóvil los dispositivos de película gruesa híbridos pueden emplearse en sistemas de inyección de combustible. Por lo tanto es fácilmente evidente que los dispositivos de película gruesa encuentran una amplia variedad de empleo en muchos campos.

Las pastas conductoras de serigrafía que se emplean corrientemente se producen combinando un pigmento de metal noble tal como oro, plata, platino, paladio, etc, con una mezcla de vidrio en polvo y un vehículo orgánico. Después la pasta se serigrafía sobre un sustrato cerámico y a continuación se lleva a un ciclo de calcinación a una temperatura en el intervalo citado antes que primero elimina por quemado el vehículo orgánico y después funde la frita de vidrio. Al enfriar, el producto es una distribución de pigmento metálico en una matriz vítrea que posee una conductividad eléctrica suficiente para producir mínima resistencia en el circuito eléctrico.

En vista del elevado coste de los pigmentos de metal noble y el empleo extensivo de los dispositivos de película gruesa, hay un fuerte incentivo para sustituir

los pigmentos de metal noble por conductores menos costosos. Sin embargo, en cuanto se efectúa la calcinación de la pasta de pigmento-vehículo en aire a temperatura por encima de 500°C y generalmente por encima de 700°C, se ha encontrado necesario emplear metales nobles debido a la resistencia de estos metales a la oxidación. Hasta ahora un inconveniente al emplear metales conductores no nobles tales como níquel o cobre, ha sido que estos metales se someten a una oxidación relativamente fácil del metal con el resultado de que la conductividad del metal no noble ha sido reducida hasta un punto en la que es insuficiente en cuanto a las propiedades conductoras para ser útil en microcircuitos.

Diversas patentes de EE.UU. han mostrado tintas diferentes. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 3.663.276 se refiere a tintas que se emplean como resistencias que tienen una resistencia mayor que 100.000 ohmios por sección cuadrada. Sin embargo, esta anterioridad emplea metales nobles u óxidos de metales nobles con metales no nobles de concentraciones dadas. Los metales no nobles se oxidan por calcinación, llegando así a no ser de naturaleza conductora y proporcionando la resistividad elevada deseada. Otras patentes de EE.UU. tales como 3.843.379; 3.811.906; y 3.374.110 describen cómo utilizar un metal noble que se mezcla con una frita vítrea, un aglutinante orgánico, un disolvente y se calcina después en una atmósfera con aire a una temperatura elevada. Estas patentes describen el empleo de metales nobles tales como oro, plata, paladio o sus mezclas. Como se mostrará más adelante con mayor detalle, el procedimiento del presente invento emplea

una aleación de metal no noble que puede calcinarse con
aire a temperaturas elevadas, permitiendo así la oxidación
del material oxidable con preferencia a los metales no no-
bles en las condiciones de calcinación. Mientras que cier-
tas patentes de EE.UU. tales como 3.647.532 y 2.993.815
describen el empleo de metales no nobles como tintas conduc-
toras, es necesario que estas tintas utilicen un horno con
una atmósfera de tipo especial adecuadamente controlada.
Por ejemplo, en la última patente citada, la calcinación
se efectúa en una atmósfera inerte o esencialmente neutra
excepto que contiene suficiente oxígeno para quemar el aglu-
tinante temporal. Esta anterioridad tiene un límite supe-
rior desde 0,001 atmósferas de oxígeno y reivindica que el
límite superior del oxígeno que está presente es 0,1% en
volumen. Además, esta anterioridad también utiliza un agen-
te reductor dentro de la tinta tal como hidrato de hidrazi-
na que cuando se descompone a temperaturas elevadas des-
prende hidrógeno y reacciona con oxígeno en exceso evitan-
do así la oxidación de la materia base en la atmósfera
esencialmente neutra. El fin del bajo contenido de oxíge-
no en esta patente es separar por quemado el aglutinante,
pero no puede ser mayor porque oxidaría el metal conductor
y convertiría a la tinta en eléctricamente no conductora.
Utilizando esta atmósfera inerte o esencialmente neutra,
la atmósfera es idéntica a un gas raro tal como neón, ar-
gón, criptón, xenón, radón, etc., que no muestran prácticame-
nte ninguna tendencia a combinarse con otros elementos.
Por consiguiente, una atmósfera inerte no es ni oxidante
ni reductora, lo que está en contraste, como se verá más
adelante con mayor detalle, con la atmósfera oxidante del

presente invento. La patente de EE.UU. 2.993.815, citada antes, emplea dos operaciones de calcinación. La primera calcinación se efectúa en un medio de aire, oxígeno u oxígeno mezclado y gas inerte, de modo que forme la unión vidrio-metal. Después de esto, la segunda calcinación se efectúa en una atmósfera reductora que posee una composición crítica de nitrógeno, hidrógeno y pequeñas cantidades de oxígeno para reducir el metal oxidado. Los metales no nobles tales como cobre, níquel, aleaciones de níquel y cobre o hierro cuando se queman en una atmósfera de aire a 840°C se sabe que se oxidan rápidamente y por consiguiente ya no podrán ser capaces de ser utilizados durante mucho tiempo como metales conductores.

También se sabe que pueden añadirse agentes reductores a la frita de vidrio. Sin embargo, esto produce zonas de conducción moteadas. La adición de antimonic, cromo, carbón u otros eliminadores de oxígeno pueden mezclarse en la tinta conductora; pero, en la calcinación, la reducción no es uniforme y tenderá a ocurrir solamente cuando esté presente el eliminador de oxígeno. La patente de EE.UU. 3.711.428 describe la mezcla de carbón con la tinta. Sin embargo, esta acción se realiza para evitar la vesiculación o craterización de la resistencia, eliminando por quemado el carbón y dejando así el metal expuesto para la oxidación. Aunque esto no causa problemas al metal noble, existe una oxidación sustancial de los metales no nobles tales como cobre. Otra patente de EE.UU., principalmente, 2.795.680, utiliza una base cerámica a la que se une una resina epoxídica reticulada y un polvo conductor y no conductor. La resina se reticula a 250°C que está muy por

debajo de la temperatura de calcinación que se utiliza en el presente invento.

5 Como se mostrará a continuación, se han descubierto ahora que los metales conductores no nobles pueden tratarse de una forma antes de su calcinación de modo que se retendrá la conductividad del metal en una cantidad suficiente para permitir su empleo en microcircuitaría.

10 Este invento se refiere a la utilización de pigmentos metálicos conductores y más específicamente a pigmentos conductores metálicos no nobles que se preparan formando una aleación de un metal conductor no noble y al menos un material oxidable, mezclando esta aleación conductora no noble con una frita vítrea y un vehículo orgánico, calcinando después la mezcla en una atmósfera de aire a
15 una temperatura por encima de aproximadamente 500°C.

Como se ha citado antes, en vista del coste relativamente caro de los metales nobles tales como oro, platino, paladio, plata, etc. es una ventaja económica utilizar metales no nobles, cuando se preparan pigmentos
20 conductores para empleo en dispositivos de película gruesa. Sin embargo, los metales no nobles deben ser capaces de resistir el medio oxidante de las operaciones de frita vítrea y calcinación. La mezcla del metal conductor, la frita vítrea y el vehículo orgánico, cuando se serigrafían en un sustrato y se llevan a través de un ciclo de calcinación eliminarán por quemado el vehículo orgánico en la frita y después el vidrio fluirá. Cuando se emplea un sustrato cerámico en el que se combina el pigmento conductor, la frita de vidrio actuará tanto para aglutinar las partículas metálicas que forman la parte conductora del pigmento como,
25
30

además, para aglutinar las partículas al sustrato. Por lo tanto es necesario calcinar la combinación a una temperatura tal que fluirá el vidrio y también para que ocurra la sinterización de las partículas, y actuar por tanto de la forma que se intenta.

Por lo tanto es un objeto de este invento proporcionar un pigmento metálico conductor que utiliza un metal no noble como elemento conductor.

Un objeto adicional de este invento es proporcionar un procedimiento para preparar la tinta conductora por la cual es posible utilizar un metal no noble como el elemento conductor mientras que se mantienen las propiedades conductoras del metal.

En un aspecto, una realización de este invento reside en un procedimiento para la preparación de un pigmento conductor que comprende alear un metal conductor no noble con al menos un material oxidable seleccionado del grupo que consiste en carbono, boro, silicio, aluminio, carbono-silicio, y boro-silicio, mezclar la solución resultante con una frita vítrea y un vehículo orgánico para formar una tinta, serigrafiar dicha tinta en un sustrato, calcinando después dicha tinta en una atmósfera oxidante que contenga al menos 20% en volumen de oxígeno a una temperatura por encima de aproximadamente 500°C durante un período de tiempo suficiente para oxidar dicho material oxidable sin oxidación de dicho metal no noble, enfriar el producto así calcinado para producir un pigmento conductor y recuperar dicho pigmento conductor.

Una realización específica de este invento es encontrar un procedimiento para la preparación de un pigmento

to conductor que comprende mezclar una aleación de níquel, boro y silicio con una fritada vítrea y un vehículo orgánico para producir una tinta, serigrafiar dicha tinta sobre un sustrato cerámico, calcinar dicha tinta a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 700° a aproximadamente 900°C en una atmósfera oxidante que contenga al menos 20% en volumen de oxígeno, enfriar la tinta conductora para producir un pigmento conductor y recuperar el pigmento conductor resultante.

Otros objetos y realizaciones se encontrarán en la descripción siguiente más detallada del presente invento.

Como se ha citado antes se ha descubierto ahora que un pigmento conductor que se utiliza en la preparación de un dispositivo de película gruesa puede prepararse utilizando un metal no noble como elemento conductor. Puesto que los metales conductores del tipo no noble que se emplean generalmente en circuitos se oxidan con relativa facilidad cuando se calienten en aire, y que el método usual de preparar los pigmentos conductores para empleo en dispositivos del tipo de película gruesa se prepararon calcinando una combinación de un metal conductor y un vehículo, era totalmente inesperado que dicho pigmento pudiera prepararse de la forma usual cuando se utiliza un metal no noble tal como níquel o cobre como el elemento conductor. Este resultado fue totalmente inesperado en vista del hecho de que la técnica anterior, especialmente puesta de ejemplo por la patente de EE.UU. 3.647.532 enseñaba que un contenido de oxígeno por encima de 0,1% origina oxidación sustancial del cobre, con el resultado de que las tintas

son insatisfactorias para el fin deseado y que, incluso a presiones parciales bajas como se indicaba en la patente, fue necesario añadir cantidades sustanciales de un agente reductor para mantener el metal no noble en un estado conductor. El efecto deseado del presente invento fue alcanzado formando una aleación del metal conductor no noble con al menos otro material que es más fácilmente oxidable. Se sabe que el carbono se oxida muy rápidamente y no protegerá un sustrato tan eficazmente como otros agentes reductores. De modo similar un polvo de níquel mezclado con polvo de carbono no posee una conductividad relativamente buena. Sin embargo, si una aleación de níquel y carbono se prepara de una forma apropiada, se ha encontrado que la oxidación de carbono en la aleación es más lenta que si el carbono en forma de carbón vegetal se mezcla con níquel, debido probablemente al hecho de que en la aleación el carbono debe difundirse a través de la red hasta la superficie. Una aleación que esté correctamente formada evitará una oxidación localizada y no dejará secciones de la tinta calcinada ya sea no conductoras o muy resistentes. Por lo tanto es necesario formar una aleación que esté compuesta de dos o más metales o elementos, uno de los cuales comprende el metal conductor no noble mientras que el otro comprende un material oxidable que se oxida preferentemente. Empleando dicho material preferentemente oxidado que incluye, pero no está limitado a, carbono, boro, silicio, aluminio, etc., o combinaciones de estos metales tales como carbono-silicio, boro-silicio, etc, es posible obtener el resultado deseado. Así por ejemplo, un elemento de aleación más móvil tal como boro o silicio puede difundirse a

través de la red cristalina a una temperatura elevada, estando preferentemente oxidado y evita así la oxidación del metal conductor no noble. Por consiguiente, la adición de un agente reductor a la frita vítrea se hace completamente innecesaria para la preparación de un pigmento conductor de acuerdo con el procedimiento de este invento. Uno de los beneficios que se alcanza practicando el presente invento es que puede emplearse cualquier frita vítrea comercial o casi que no sea de vidrio, puesto que la aleación de metal no noble del presente invento forma su propio vidrio. La utilización de este tipo particular de metal no noble y la aleación de material fácilmente oxidable producirá uniformemente películas gruesas.

La aleación que se forma combinando un metal conductor no noble tal como níquel, cobre, etc, y el material preferentemente oxidable del tipo antes citado se mezcla con una frita vítrea y un vehículo orgánico para formar una tinta. Puesto que el material preferentemente oxidable formará su propio vidrio y siendo una finalidad del vidrio unir el pigmento conductor a un sustrato del tipo citado más adelante con mayor detalle, se requerirá una pequeña cantidad de frita vítrea exterior en la formación de la tinta. Después de serigrafiar dicha tinta sobre un sustrato tal como una cerámica que puede estar formada de alúmina, sílice-alúmina, etc, la aleación se calcina en una atmósfera oxidante que se forma por la presencia de un gas que contiene oxígeno tal como aire, oxígeno, etc. La operación de calcinación con aire que se efectúa a temperaturas por encima de aproximadamente 500°C realiza dos importantes funciones. La primera función es que la base o me-

tal conductor no noble tal como níquel no se oxida en la atmósfera muy oxidante, de modo que permanece alta y uniformemente conductora, mientras que la segunda función de la operación de calcinación es que el material preferentemente oxidable forma el vidrio que funde las partículas juntas y al sustrato, actuando así como una barrera que reducirá la difusión del oxígeno en el metal no noble. La expresión "atmósfera de aire" como se emplea en la presente memoria se referirá a una atmósfera que consiste en nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, etc. Los componentes de esta atmósfera de aire, sin contar el vapor de agua, como se establecieron en CRC Handbook of Chemistry and Physics, consisten en aproximadamente 20,9% en volumen de oxígeno, 78,0% en volumen de nitrógeno, 0,33% en volumen de dióxido de carbono y 0,93% en volumen de argón. Por consiguiente, la atmósfera oxidante en la que se calcina la tinta contendrá un límite inferior de aproximadamente 20% en volumen de oxígeno y puede, si se desea, consistir en 100% en volumen cuando se utiliza oxígeno puro. Después de calcinar la aleación en esta atmósfera oxidante durante un período de tiempo que sea suficiente para oxidar el material preferentemente oxidable sin oxidación del metal conductor no noble, el producto así calcinado se enfría y se recupera el pigmento conductor deseado.

El vehículo que se utiliza como un componente de la tinta conductora comprenderá generalmente una frita vítrea o vidrio junto con un vehículo orgánico que se utiliza para reducir u obtener la viscosidad apropiada de la mezcla con el fin de serigrafiar la tinta conductora sobre el sustrato deseado. Por ejemplo, la frita vítrea puede

comprender una mezcla de sílice, alúmina, óxido de plomo y óxido de boro en concentraciones variables con un aglutinante de resina tal como etilcelulosa mientras que el vehículo orgánico puede comprender un material orgánico de bajo coste tal como aceite de pino. El sustrato puede ser un producto cerámico tal como alúmina, sílice-alúmina, etc. La tinta conductora que consiste en una mezcla del pigmento conductor y el vehículo puede comprender desde aproximadamente 80 a 95% del pigmento conductor y desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 20%, de cada uno, de la fritta vítrea y vehículo orgánico.

Las aleaciones bi o trimetálicas del presente invento pueden prepararse de cualquier manera conocida en la técnica. Por ejemplo, un método para preparar la aleación es preparar una solución fundida del metal conductor no noble tal como níquel o cobre y carbono, silicio, boro o sus aleaciones, después de lo cual la solución puede atomizarse por pulverización para formar partículas esféricas de la aleación. En este método, el material que está preferentemente oxidado puede alearse con el metal conductor no noble como una segunda fase tal como boro en níquel y/o disolverse en el metal como una única fase. Además, una aleación al carbono de níquel puede también producirse colocando níquel en polvo en un medio de carburización tal como una atmósfera de metano. Por ejemplo, el carbono se disuelve en el níquel hasta aproximadamente 0,1% en peso, mientras que el silicio es soluble en el níquel a concentraciones superiores a aproximadamente 5% en peso. Cuando se utiliza la aleación resultante como un pigmento conductor en una formulación de tinta conductora que comprende el pig

mento y un vehículo que se serigrafía después sobre un sustrato y la composición resultante se calcina entonces a una temperatura por encima de aproximadamente 500°C, el carbono o silicio o mezclas de carbono y silicio o boro y silicio disueltas se difundirán en la superficie del metal noble tal como níquel y por consiguiente están disponibles para oxidación preferente. La velocidad de la difusión del carbono es tal que una monocapa de carbono sobre la superficie del níquel se forma en menos de un segundo cuando la temperatura de calcinación está por encima de aproximadamente 800°C. Se considera dentro del alcance de este invento que los materiales de oxidación preferentes pueden estar presentes en un intervalo de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso de la aleación. Algunos ejemplos representativos de aleaciones que pueden emplearse para formar los pigmentos metálicos conductores del presente invento, incluirán níquel más silicio que está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso, níquel más una mezcla de silicio que puede estar presente en un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4% y boro que puede estar presente en un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2% en peso, níquel más boro que puede estar presente en un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2% en peso, níquel más carbono que puede estar presente en un intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1% en peso, níquel más aluminio que puede estar presente en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 8% en peso, cobre más silicio que está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4% en peso, cobre más una mezcla de silicio

que puede estar presente en un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4% y boro que puede estar presente en un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2% en peso, cobre más boro que puede estar presente en un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2% en peso, cobre más aluminio que puede estar presente en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 8% en peso, etc. Ha de entenderse que las aleaciones anteriores son solo representativas de la clase de aleaciones que pueden estar presentes para preparar el pigmento metálico conductor, y que el invento presente no está necesariamente limitado a ellas.

Como se ha citado antes utilizando una aleación del tipo que ha sido puesta como ejemplo en la descripción anterior, es posible calcinar al aire una tinta conductora que contiene esta aleación así como un frita vítrea y un vehículo orgánico sobre un sustrato en una atmósfera oxidante a temperaturas por encima de 500°C y preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 700°C a aproximadamente 900°C para producir un pigmento conductor en el que el metal conductor no noble mantiene las características conductoras deseadas sin impartir un efecto perjudicial sobre la propiedad conductora del metal. El empleo de este tipo de técnica de calcinación asegura que el metal conductor base no se oxida hasta tal estado con lo que no será alta y uniformemente conductor y además, mantendrá una adhesión excelente al sustrato. Utilizando este tipo de aleación, es posible evitar la necesidad de calcinar el pigmento conductor en una atmósfera esencialmente neutra que no es de naturaleza ni oxidante ni reductora y que puede

da requerir la presencia de un compuesto reductor con el fin de evitar cualquier oxidación, siendo la cantidad de oxígeno que puede tolerarse menor de 0,1%.

5 Los ejemplos siguientes se dan con fines de ilustración del procedimiento para preparar tintas de metales conductores a partir de metales conductores no nobles que se alean con materiales oxidables. Sin embargo, estos ejemplos se dan simplemente con fines de ilustración y no se intenta limitar el alcance generalmente amplio del presente invento en concordancia estricta con ellos.

EJEMPLO I

15 Se prepararon elementos conductores mezclando de 80-95% de un metal en polvo con 5-20% de una frita vítrea y 5-20% de un vehículo orgánico de aceite de pino. La frita vítrea que se utilizó tenía una composición que comprendía 35,4% de SiO_2 , 2,52% de Al_2O_3 , 55,25% de PbO y 6,89% de B_2O_3 . La mezcla se extendió sobre una pastilla de alúmina limpia y el elemento resultante se colocó entonces en un horno tubular. El programa de calcinación era calentar el dispositivo a una temperatura que variaba de 760° a 840°C durante un período de 20 minutos en una atmósfera de aire. Cuando la temperatura alcanzó la cifra deseada, el dispositivo se mantuvo allí durante un período de tiempo que variaba de 10 a 15 minutos y luego se enfrió a la temperatura ambiente, generalmente a una velocidad de aproximadamente 50°C por minuto. Las medidas de la resistencia se realizaron entonces empleando una técnica con sonda en dos puntos, en la que las sondas estaban separadas 30 1,9 cm, midiéndose la resistencia con un puente de General

Radio tipo 1650 A.

5 Para ilustrar la falta de conductividad de los metales no nobles que han sido calcinados en una atmósfera de aire a las temperaturas anteriores, se empleó níquel en polvo en el primer experimento. Después de haber sido calentado el níquel en polvo y la frita vítrea sobre la pastilla de alúmina hasta la temperatura antes citada en una atmósfera de aire y enfriado a continuación, se encontró que el pigmento de níquel puro tenía una resistencia infinita. Cuando el níquel se sometió a un tratamiento posterior en una atmósfera de monóxido de carbono durante un período de 60 minutos a una temperatura de 760°C, la película resultante tenía una resistividad de $3,14 \times 10^{-3}$ ohmios-centímetros. Sin embargo, esta resistividad ocurrió solo después de un procedimiento de dos etapas, principalmente, una calcinación en atmósfera de aire seguida por un post-tratamiento con monóxido de carbono. De forma similar, cuando se calcinó inconel, acero inoxidable 316 y wolframio en polvo a una temperatura de 780°C durante un período de 10 minutos, las películas resultantes tenían también una resistencia infinita.

15 En contraste con la resistencia infinita presentada por los metales no nobles que se habían calcinado a esta temperatura elevada, un pigmento conductor que comprendía una mezcla de plata y frita vítrea sobre alúmina que se había calcinado en una temperatura de 760°C presentaba una resistividad de $0,504 \times 10^{-3}$ ohmios-centímetros y una mezcla de 85% de plata y 15% de frita vítrea sobre alúmina que se había calcinado a una temperatura de 840°C durante un período de 10 minutos presentaba una resistivi-

dad de $0,437 \times 10^{-3}$ ohmios-centímetros. Esto establece el hecho de que los metales nobles tales como plata, oro, etc., pueden calcinarse en una atmósfera de aire a una temperatura elevada y mantener todavía la conductividad en
5 contraste con los metales no nobles que pierden toda la conductividad y tienen una resistencia infinita.

EJEMPLO II

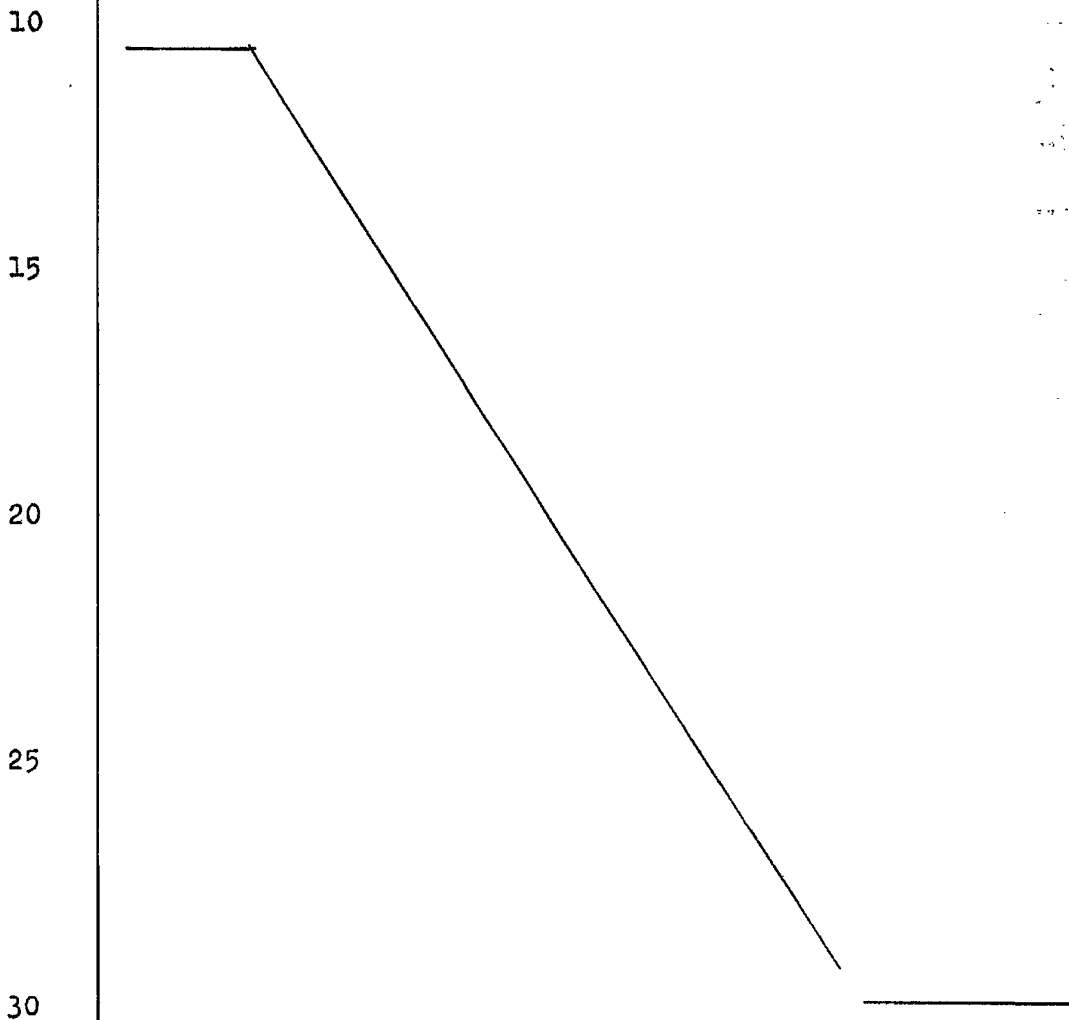
Para ilustrar como puede utilizarse un metal
10 conductor no noble en un pigmento conductor después de haber sido calcinado en una atmósfera de aire a una temperatura elevada, se empleó una aleación que comprendía 95% de níquel, 3,5% de silicio y 1,5% de boro como el material conductor en un dispositivo conductor. El dispositivo se
15 preparó mezclando 85% de esta aleación con 15% de la frita vítrea y un vehículo orgánico de aceite de pino, después de lo cual la mezcla se extendió entonces sobre una pastilla de alúmina limpia y se calentó a una temperatura previamente determinada, se mantuvo a esta temperatura durante
20 un período de 10 minutos y luego se enfrió. La operación de calcinación del dispositivo se realizó a una velocidad de calentamiento de 40°C por minuto seguido por enfriamiento a una velocidad de 50°C por minuto. Cuatro muestras del dispositivo que tenía entre 1-15% de frita vítrea que
25 se calentaron a una temperatura de 840°C y se mantuvieron allí durante un período de 10 minutos presentaban una resistividad que variaba de $4,25 \times 10^{-3}$ a $10,7 \times 10^{-3}$ ohmios-centímetros, variando el espesor de la película seca de 0,09 a 0,10 mm. Un dispositivo similar que se calcinó
30 a una temperatura de 790°C durante un período de 10 minutos

tenía un espesor de película de 0,10 mm y una resistividad de $11,1 \times 10^{-3}$ ohmios-centímetros; una muestra que se calcinó a una temperatura de 890°C durante un período de 10 minutos tenía un espesor de 0,09 mm y una resistividad de $12,8 \times 10^{-3}$ ohmios-centímetros. Esta aleación en polvo de tamaño de partícula más pequeño de -400 mallas (0,037 mm) que tenía 15% de frita vítrea y se calcinó a 840°C tenía una resistividad de $2,34 \times 10^{-3}$ ohmios-centímetros y un espesor de película seca de 0,04 mm. Los datos de espectroscopía electrónica para el análisis químico mostraron que el silicio y el boro se difundieron a través de la red cristalina hasta la superficie donde estaban oxidados.

De una forma similar una muestra de la aleación que se había combinado con la frita vítrea y el vehículo orgánico y extendida sobre una pastilla de alúmina se calcinó a una temperatura de 760°C durante un período de 10 minutos. Después de enfriamiento, se midió la resistividad de la muestra y se encontró que era de $3,25 \times 10^{-3}$ ohmios-centímetros. La muestra se volvió a calcinar entonces a una temperatura de 760°C durante un período de 10 minutos y después se enfrió rápidamente. Una medida de la resistividad de esta muestra calcinada de nuevo mostró que la resistividad aumentada en menos de un factor de 2, es decir, $5,71 \times 10^{-3}$ ohmios-centímetros. Se demostró así claramente que un pigmento conductor no noble puede calcinarse en una atmósfera de aire a una temperatura elevada y mantener todavía una conductividad eléctrica que es de naturaleza similar a cuando se emplean metales nobles como el elemento conductor, siendo las resistividades de las propiedades de los metales no nobles solamente un orden de

magnitud más que los valores que han sido descritos para las pastas comerciales que emplean un metal noble tal como plata para el elemento conductor.

5 De modo similar cuando otros metales conductores no nobles tales como cobre se alean con aluminio o mezclas de boro y silicio, se demostrará que el cobre poseerá una conductividad suficiente para facilitar que el dispositivo sea empleado como un elemento en microcircuitaría.



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención en España, por VEINTE años, son los que se
recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para la preparación de
un pigmento conductor que comprende alejar un metal conduc-
tor no noble con al menos un material oxidable selecciona-
do del grupo que consiste en carbono, boro, silicio, alumi-
nio, carbono-silicio, y boro-silicio, mezclar la aleación,
15 resultante con una frita vítrea y un vehículo orgánico pa-
ra formar una tinta, serigrafiar dicha tinta sobre un sus-
trato, calcinar a continuación dicha tinta en una atmósfe-
ra oxidante que contiene al menos 20% en volumen de oxígeno
a una temperatura superior a aproximadamente 500°C du-
rante un período de tiempo suficiente para oxidar dicho ma-
20 terial oxidable sin oxidación de dicho metal no noble, en-
friar el producto así calcinado para producir un pigmento
conductor y recuperar dicho pigmento conductor.

25 2ª.- El procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 1ª, en el que el material oxidable está presen-
te en la aleación en una concentración dentro del interva-
lo de 0,1 a 10% en peso.

30 3ª.- El procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 1ª o 2ª, en el que la tinta comprende de 80 a
95% en peso de aleación, de 5 a 20% en peso de frita ví-
trea y de 5 a 20% en peso de vehículo orgánico.

08058



4ª.- El procedimiento de acuerdo con cualquier una de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el cual la frita vítrea es un producto de frita comercial.

5 5ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicha aleación se calcina a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 700° a aproximadamente 900°C.

10 6ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicho metal conductor no noble es níquel.

7ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª en el que dicho metal conductor no noble es cobre.

15 8ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicho material oxidable es carbono.

9ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicho material oxidable es silicio.

20 10ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicho material oxidable es aluminio.

11ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicho material oxidable es boro.

25 12ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicho material oxidable es una combinación de boro y silicio.

30 13ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicho material oxidable es una combinación de carbono y silicio.

14ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicho sustrato es un producto cerámico.

5 15ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la atmósfera oxidante es una atmósfera de aire.

16ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN PIGMENTO CONDUCTOR.

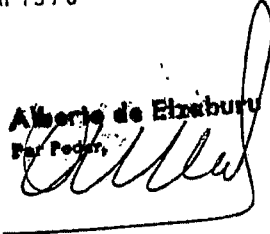
10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintitrés hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23. MAY 1978

P.A.

15 **Alberto de Eizaburu**
Por Poder,



20

25

30

08058

